

Docket No. 239135US0



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Tsuyoshi IJIMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/606,749

EXAMINER:

FILED: June 27, 2003

FOR: LITHIUM SECONDARY BATTERY

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

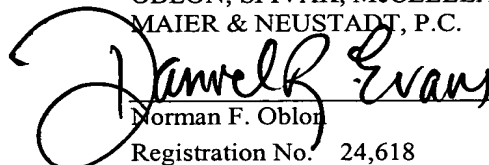
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-283568	September 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**Daniel R. Evans, Ph.D.**  
Registration No. 55,868



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-283568

[ST.10/C]:

[JP2002-283568]

出 願 人

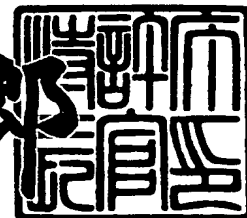
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2003年 6月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3050733

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2002P107  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 4/04  
H01M 10/04

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内  
【氏名】 飯島 剛

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内  
【氏名】 佐野 篤史

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内  
【氏名】 丸山 哲

【特許出願人】  
【識別番号】 000003067  
【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100082865  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石井 陽一  
【電話番号】 3839-0367

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2001-400845  
【出願日】 平成13年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極と、電解液およびセパレータを有し、  
前記正極および負極が複数配置された電極構造体の最外層の電極にバックコート層が形成されているリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記バックコート層は、電極同士の短絡を防止する短絡防止機能を有する請求項 1 のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記バックコート層は、電極の反りを防止する機能を有する請求項 1 または 2 のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記バックコート層が、少なくともフィラーとしての無機物材料および／または樹脂を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記フィラーは、電極活物質と同一の材料である請求項 1 ～ 4 のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記セパレータの突き刺し強度が 5 0 g f 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記バックコート層は、厚みが 5 0 ～ 5 0 0  $\mu$ m である請求項 1 ～ 6 のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項 8】 電極構造体が積層構造である請求項 1 ～ 7 のいずれかのリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池等のリチウム二次電池の安全機構に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年の携帯機器の発展には目覚ましいものがあり、その原動力の一つとして、リチウムイオン二次電池を初めとする高エネルギー電池が寄与するところも大きな

ものである。現在リチウムイオン二次電池の市場は年間 3 0 0 0 億を越え、今後とも様々な携帯機器の発展が予測でき、それに伴う電池製造技術の進歩も要請されている。

【 0 0 0 3 】

このようなリチウムイオン二次電池は、通常、正極、液体あるいは固体状電解質層、負極から構成される。この正負極電極材料は、正極活物質、負極活物質を導電助剤、結着剤と混合し、集電体上に塗布したものである。このようなリチウムイオン二次電池において、開発動向として電池の高エネルギー密度化が要請されており、その方策として薄型の電池の開発が進んでいる。

【 0 0 0 4 】

このような薄型軽量の電池を得る手法として、溶液であった電解質部分を固体状にし、薄型化を図ったポリマー電池がある。この技術については、例えば米国特許第 5 4 1 8 0 9 1 号等、既に公知の技術であるが、近年特性の改善が進み、技術が開示された当初とは比較できないほど電池特性は向上している。

【 0 0 0 5 】

このような固体状電解質を用いた電池については種々の形態があるが、大別すると以下の 3 種類に分けられる。

【 0 0 0 6 】

- (1) 電解質としてポリマー高分子中のリチウムイオン伝導を用いるタイプ
- (2) 電解質として可塑化したポリマー高分子中のリチウムイオン伝導を用いるタイプ
- (3) 電解質として有機溶媒、可塑剤で可塑化したポリマー高分子中のリチウムイオン伝導を用いるタイプ

この中で (3) に属する溶媒成分と、有機高分子成分、電解質塩を混合しゲル化 (固体化) した電池が溶液系電池に劣らない特性を示すため実用化が進んでいる。

【 0 0 0 7 】

(3) のタイプのゲル化した固体状の電池を作製する方法の代表的な例として、例えば米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号、米国特許第 5 4 1 8 0 9 1 号に記載され

ている電池の製造方法がある。これは固体状のポリフッ化ビニリデン系の固体電解質媒体を作製し、これを正極負極と接合し、電池素体全体から可塑剤を抽出し、さらに電解液溶液を注液して全体をゲル化するものである。

## 【 0 0 0 8 】

このように電池素体全体をゲル化することにより、電池内部には遊離した電解液が存在しなくなる。したがって、従来の溶液系電池とは全く異なった形態となっているといってもよい。さらに、この米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号、米国特許第 5 4 1 8 0 9 1 号が開示する内容によれば、電池特性においても優れている。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記固体状のゲル化電解質を用いた場合、通常使用時には問題が生じないが、異常時には解決すべき問題点がある。すなわち、電池の安全性試験中には過充電試験、内部短絡（所謂ハードショートをいう）を模擬した釘さし試験、加熱試験等がある。この中でも内部短絡試験は、満充電状態において釘さし等により強制的に内部短絡を起こすもので、特に電池の容量が大きくなるにつれて、短絡電流も大きくなり、その結果電池の急激な温度上昇が起こり、電池自体が熱暴走に至る。この対策として、例えばシャットダウン機能のあるセパレータを用いる方法もあるが、この方法はセパレータ膜のシャットダウン応答性に依存するため、急激な短絡を生じる釘さし試験に対しては、この方法のみでは限界がある。

## 【 0 0 1 0 】

また、電池内部のインピーダンスを大きくするという方策も考えられるが、この場合は電池の充放電特性を犠牲にすることになり、用途によっては実施可能でも、現実的には限界があるといえる。

## 【 0 0 1 1 】

ところで、電極構造体が積層型のリチウム二次電池は巻回型のリチウム二次電池に比べて形状自由度が高く、薄型、大面積の電池を構成できる特徴がある。

## 【 0 0 1 2 】

電極積層体の最外層は負極または正極であるが、集電体の片面に電極活物質を塗布した電極を最外層に用いた場合、最外層の電極の反りが起こる。特に集電体

となる金属箔が  $30\mu\text{m}$  より薄く、電極活物質層が  $50\mu\text{m}$  より厚い場合には電極の反りが著しくなり、電極構造体の製造上で大きな問題となる。また、最外層の電極に反りがおきると電極間の密着性が悪くなり、サイクル特性等の電池特性が劣る原因となる。

【0013】

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電池特性を犠牲にすることなく、異常時においても自己安全性の機能に優れたリチウム二次電池を提供することである。

【0015】

また、積層構造の電極構造体を備えるリチウム二次電池において、最外層の電極の反りを防止し、製造工程上の取り扱いに優れ、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 正極と負極と、電解液およびセパレータを有し、

前記正極および負極が複数配置された電極構造体の最外層の電極にバックコート層が形成されているリチウム二次電池。

(2) 前記バックコート層は、電極同士の短絡を防止する短絡防止機能を有する上記(1)のリチウム二次電池。

(3) 前記バックコート層は、電極の反りを防止する機能を有する上記(1)または(2)のリチウム二次電池。

(4) 前記バックコート層が、少なくともフィラーとしての無機物材料および／または樹脂を含有する上記(1)～(3)のいずれかのリチウム二次電池。

(5) 前記フィラーは、電極活物質と同一の材料である上記(1)～(4)のいずれかのリチウム二次電池。

(6) 前記セパレータの突き刺し強度が  $50\text{gf}$  以上である上記(1)～(5)のいずれかのリチウム二次電池。

(7) 前記バックコート層は、厚みが50～500 $\mu\text{m}$ である上記(1)～(6)のいずれかのリチウム二次電池。

(8) 電極構造体が積層構造である上記(1)～(7)のいずれかのリチウム二次電池。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と、電解液あるいは固体状電解質を有し、前記正極および負極が複数配置された電極構造体の最外層の電極にバックコート層が形成されているものである。

【0018】

また、好ましくはこのバックコート層は、電極活物質および／または無機絶縁性材料を含有するものである。

【0019】

このように、電極構造体の最外層部の電極にバックコート層を設けることにより、釘さし試験などにおいて想定されているような異常状態においても、ハードな内部短絡を生じることなく、安全に内部放電し、安全性の極めて高いリチウム二次電池を得ることができる。しかも、バックコート層は電極構造体の最外層にのみ設けられるので、電池特性を犠牲にすることもない。つまり、バックコート層は、電池構成要素としては、機能しない。

【0020】

すなわち、通常の状態では電極構造体の最外層は、電池特性に全く寄与しないが、釘さし等、内部の電極構造体がハードな内部短絡する状態に陥った時に、内部の各構成要素（特に電極同士）の短絡を防止する。特に、電池構造が積層型電池の場合、最外層を金属集電体のみにした場合、釘さし等で強制的にハードな内部短絡を起こすことを試みると、金属集電体箔が釘と一緒に巻き込まれて内部で短絡を起こしている。これに対して、本発明の構造では、外側層表面がハードな内部短絡を防止する材料層で覆われているため、釘さしを行っても集電体箔の巻き込みは少なくなり、ハードな内部短絡を起こさない。

【0021】

本発明のリチウム二次電池の基本構成を図1に示す。図示例の電池は、負極を構成する負極集電体2aと負極活物質含有層2bと、正極を構成する正極集電体3aと正極活物質含有層3bと、これらの電極間にセパレータ4aを挟んで固体電解質4bを有する電解質が配置されている。そして、これらが負極／電解質／正極／電解質／負極・・・負極／電解質／正極／電解質／負極と順次積層されている。そして、この電極積層体の最外層（図の最上端と最下端）には、バックコート層11が形成・配置されている。なお、図1の電池において、積層体が収納される外装体は省略している。

#### 【0022】

バックコート層は、釘さし試験において、集電体金属箔に孔が開いた際にバリの発生を防ぐ機能を有する。このバックコート層は、好ましくは電極の集電体上に直接形成されている。また、バックコート層は、電極構造体の最外層、つまり電極構造体が積層型のものであれば、上下端の集電体の表面に形成されていればよく、その裏面側は何れの極の電極となっていてよい。しかしながら、より安全性と、製造効率を高めるためには、負極集電体の最表面に形成されることが好ましい。

#### 【0023】

バックコート層の材料としては、電気化学的に不活性なもの、特に電池電解液に対する耐溶剤性があればよく、具体的には電池の固体電解質材料、あるいは電極バインダーとして使用される樹脂、例えばPVDF等を好ましく挙げることができる。

#### 【0024】

しかし、バックコート層を樹脂材料だけで形成した場合、膜厚が不十分になったり、短絡防止機能が低下する場合がある。このため、バックコート層は、所定の無機材料からなるフィラーを含有することが好ましい。

#### 【0025】

フィラーとしては、電極活物質と同様な材料を用いることができる。具体的には、カーボンブラックやグラファイトなどの炭素材料が挙げられる。

#### 【0026】

バックコート層は、便宜的に、電極、特に負極材料と同一組成、すなわち電極活物質含有層と同じものであっても構わない。具体的には炭素質材料と樹脂との混合体であってもよい。特に、摩擦を減らし、滑り性を増すことができるグラファイトと樹脂の複合体が好ましい。また、生産性を考えると、最外層用の特別な電極を作製することなく、その効果の得られる両面塗布負極を最外層に用いることがより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

一方、電極活物質材料を、電池として寄与しないバックコート層に用いた場合、種々の弊害が生じる場合もある。特に、炭素質材料をバックコート層のフィラーに用いた場合、使用する電解液の種類によっては、炭素材料、特に黒鉛、さらには塊状黒鉛の分解を促し、サイクル特性が悪化する場合がある。このような現象は、特にプロピレンカーボネート（PC）を主溶媒とするか、あるいはPCの含有量が多い混合溶媒などにおいて顕著である。

## 【 0 0 2 8 】

このように、電極活物質材料をフィラーとして用いることが困難な場合、あるいはサイクル特性など電池特性を重視する場合には、無機絶縁性材料をフィラーに用いるとよい。

## 【 0 0 2 9 】

無機絶縁性材料としては、ワラスナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの窒化物、ガラスビーズ、炭化珪素およびシリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。

## 【 0 0 3 0 】

これらのフィラーは球状でも、破碎粉のような不定形状でも、いずれの形状でもよいが、好ましくは球状ないし塊状である。フィラーは1次粒子であっても、2次粒子であってもよい。

## 【0031】

フィラーの粒径としては、形状や材質によっても異なるが、前記無機絶縁性材料を球形に換算したときの平均粒径で、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲がよい。また、BET比表面積としては、好ましくは $0.1 \sim 60 \text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ である。また、アセチレンブラックなどの炭素材料を用いる場合、平均粒径で、好ましくは $10 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 200 \text{nm}$ の範囲がよい。また、BET比表面積としては、好ましくは $10 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ である。

## 【0032】

これらフィラーは2種以上を併用することが可能であり、添加量は質量比で樹脂成分を100としたときに、 $20 \sim 99$ 質量%、特に $50 \sim 98$ 質量%程度が好ましい。また、必要によりビニルモノマーグラフト処理やシラン系、クロム系およびチタン系などの各種のカップリング剤で表面処理して使用することができる。添加量が少なすぎると、バックコート層の膜厚が薄くなり、反りの抑制、釘差し時の内部短絡防止効果が得難くなってくる。フィラーが多すぎると、集電体上に坦持する事が困難となってくる。

## 【0033】

本発明は、特に積層型の電池を構成した場合、ハードな内部短絡に対して効果的に機能する。

## 【0034】

バックコート層の厚さは特に限定されるものではないが、薄すぎると短絡防止効果が得られにくくなり、厚すぎると電池特性に寄与しない部分の専有堆積が増大するなどの弊害が生じてくる。具体的には電極と同様に $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは $80 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

## 【0035】

バックコート層の製造法としては、まず、無機物質を結着剤溶液に分散してスラリーを作製する。得られたスラリーを電極最外層部に塗布する。スラリーを塗布する手段としては、後述する電極の製造方法と同様にすればよい。バックコート層を塗布した後にバックコート層の反対側の面に電極活物質層を塗布してもよ

いし、電極活物質層を塗布した後にバックコート層を塗布してもよい。

【0036】

本発明のリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及び固体電解質・セパレータから構成され、積層型電池や巻回型電池等に適用される。

【0037】

また、高分子固体電解質と組み合わせる電極は、リチウム二次電池の電極として公知のものの中から適宜選択して使用すればよく、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0038】

負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0039】

電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛、特に高容量化を実現するためには塊状黒鉛が好ましく、その平均粒子径は  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  であることが好ましい。また、人造黒鉛が好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき（個体差）が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0040】

リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}$

4、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は $1\sim 40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0041】

電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0042】

電極組成は正極では、質量比で活物質：導電助剤：結着剤＝ $80\sim 94:2\sim 8:2\sim 18$ の範囲が好ましく、負極では、質量比で活物質：導電助剤：結着剤＝ $70\sim 97:0\sim 25:3\sim 10$ の範囲が好ましい。

【0043】

結着剤としては、フッ素系樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂のような熱可塑性エラストマー系樹脂、またはフッ素ゴムのようなゴム系樹脂を用いることができる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチレンゴム、ポリスチレン、スチレンーブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0044】

電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0045】

そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0046】

集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

## 【0047】

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$  程度とすることが好ましい。

## 【0048】

固体電解質を構成するマトリクス樹脂としては、

(1) ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、

(2) エチレンオキサイドとアクリレートの共重合体、

(3) エチレンオキサイドとグリシルエーテルの共重合体、

(4) エチレンオキサイドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの共重合体、

(5) ポリアクリレート

(6) ポリアクリロニトリル

(7) ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン“テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げられる。

## 【0049】

これらの樹脂のなかでもポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル等が好ましく、特にポリフッ化ビニリデンホモポリマーが好ましい。PVDFホモポリマーは、酸化還元窓が広く、電気化学的に安定であり、優れた長期安定性を有している。

## 【0050】

セパレータを形成するセパレータシートは、その構成材料がポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある）、ポリエチレンテレフターレートのようなポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などである。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測定した通気度が5～2000秒/100cc程度、厚さが5～100 $\mu$ m程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

## 【0051】

本発明では、特にセパレータとして所謂シャットダウンセパレータを用いることが望ましい。シャットダウンセパレータを用いることにより、電気化学デバイス内部の温度上昇につれて、セパレータの微細孔が閉じ、イオンの導通を抑制して電流を抑制し、熱暴走を防止することができる。このようなシャットダウンセパレータとしては、例えば特許第2642206号公報に記載されている低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）の中少なくとも一種を含む微細孔を有する合成樹脂フィルムよりなるセパレータ、同2520316号公報に記載されている重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリエチレン組成物からなる微多孔膜製で、厚さが0.1～25 $\mu$ m、空孔率が40～95%、平均貫通孔径が0.001～0.1 $\mu$ m、及び10mm幅の破断強度が0.5kg以上であるリチウム電池用セパレータの製造方法であって、前記ポリエチレン組成物を脂肪族炭化水素、環式炭化水素又は鉱油留分からなる不揮発性の溶媒に加熱溶解して均一な溶液とし、前記溶液をダイスより押し出してゲル状シートとし、前記不揮発性溶媒を除去した後、少なくとも1軸方向に2倍以上延伸することを特徴とするリチウム電池用セパレータ等が挙げられる。

## 【0052】

このようなセパレータに固体電解質を用いることで、セパレータの有する特徴と、固体電解質の有する特徴を併せ持った高機能の電気化学デバイスを得ることができる。すなわち、電極との密着性が良好になると共に、膜強度も維持することができ、環境変化や機械的強度に優れた電気化学デバイスが得られる。特に、

製造工程において、湿式相分離法により形成された固体電解質とシャットダウンセパレータを用いることで、安全性が高く電気特性が良好なデバイスが得られる。

【0053】

この他の形態として、有機溶媒系の材料に対しては膨潤せず、ある一定の温度で溶融する粒子層を固体状電解質層内あるいは層表面に介在させてもよい。

【0054】

マトリックス樹脂の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、公知の塗布法を用いることができる。具体的には、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。このとき、セパレータとマトリックス樹脂の密着性を改善する目的から、界面活性剤等表面濡れ性を改善する添加剤などを用いてもよい。

【0055】

その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行ってもよい。

【0056】

マトリックス樹脂を形成した後、最適な温度で加熱、乾燥すればよい。

【0057】

乾燥工程の後、加熱処理によりマトリックス樹脂をセパレータシートに熱接着してもよい。このときの加熱温度としては、用いるマトリックス樹脂により異なるが、具体的には100～120℃程度である。

【0058】

得られたゲル電解質シート前駆体を、正極と負極の間に挟み、積層し、積層体とする。この積層体をアルミラミネートフィルム等の外装体に入れた後に電解液を注液し、マトリックス樹脂に含浸させる。このような後工程でのゲル化処理においては、上記のように十分な開口をマトリックス樹脂に持たせることが必要である。

【0059】

最後に、外装体を密閉し、熱プレスをかけ、固体電解質状電気化学デバイスが得られる。

【0060】

本発明のリチウム二次電池の構造としては、巻き型構造、積層型構造どちらに対しても適用可能であるが、積層型構造の場合、正極、負極、固体状電解質層およびセパレータ層を順次積層する構造となるため、最外層にバックコート層を配置しやすい。また、巻き型で必要とされるような膜強度が不要であり、セパレータに対する材料の機械的な制約は少なくなる。

【0061】

このような正極、固体電解質・セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0062】

なお、巻き型に本発明を適用する場合、負極部分を正極より長く形成し、巻回時に最外層を負極のみで1回以上巻くようにすればよい。

【0063】

固体電解質・セパレータに含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩としては、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩が適用できる。

【0064】

電解液の溶媒としては、前述の高分子固体電解質、電解質塩との相溶性が良好なものであれば特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、γ-ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等が好適に用いられる。3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エ

チルジグライム等を用いてもよい。

【0065】

溶媒と電解質塩とで電解液を構成すると考えた場合の電解質塩の濃度は、好ましくは0.3～5 mol/lである。通常、0.8～1.5 mol/l辺りで最も高いイオン伝導性を示す。

【0066】

外装体は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装体は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0067】

本発明は、特に積層型電池を構成する場合、もしくは積層型でなおかつ高容量の電池を構成する場合に効果的である。

【0068】

また、本発明とシャットダウンセパレータとの組み合わせ、あるいは高インピーダンス方策と組み合わせればさらに安全性の高いものとなる。

【0069】

【実施例】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

【0070】

〔実施例1〕

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$  90重量部と、導電助剤としてカーボンブラック6重量部および結着剤としてPVDF：Kynar761A 4重量部を混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶剤として分散させ、スラリー状にした。集電体であるAl箔上に得られたスラリーを塗布、乾燥し、正極とした。

【0071】

負極活物質として人造黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてPVDF:Kynar761A 10重量部とをN-メチル-2-ピロリドンで分散させ、スラリー状とした。このスラリーを負極集電体であるCu箔上に塗布して乾燥し、負極とした。

【0072】

固体電解質成分として下記のものを用いた。

マトリックスポリマー:Kynar761A

ポリオレフィンフィルム:旭化成製 ポリエチレン(PE)H6022 25  $\mu\text{m}$

成膜原液:2wt%Kynar761A/NMP+1wt%L-77(日本ユニカー(株)製)

【0073】

上記ポリオレフィンフィルムを成膜原液に浸漬し、その後浸漬物をロールでしごき、余分な成膜原液を除去した。そのシートを水中に投下することにより、成膜原液中のポリマーをポリオレフィンフィルム上に多孔質状態でゲル化させた。

【0074】

上記、正極、負極、固体電解質セパレータを両面塗布負極を最下層にし、その上にセパレータ、続いて両面塗布正極、セパレータ、両面塗布負極、・・・と繰り返し積層し、最上層に両面塗布負極がくる構造で積層を行った。電極、セパレータの接着にはエチレン-メタクリル酸の共重合体を用いた。

【0075】

得られた積層体の正極にAlリード、負極にNiリードを接合し、一方だけ開口した状態でアルミラミネートフィルムに包んだ。

【0076】

電解液としてエチレンカーボネート70体積部とジエチルカーボネート30体積部とを混合溶媒とし、 $\text{LiPF}_6$ を $2\text{mol dm}^{-3}$ の割合で溶質とした非水電解液を調整し、上記アルミラミネートフィルムの開口部から所定量注入、含浸後、真空シールを行った。

【0077】

その後、80℃の熱プレスをかけ積層型固体電解質リチウム電池を作製した。

【0078】

〔実施例2〕

正極活物質として  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  を使用した。以下、実施例1と同様に積層型固体電解質リチウム電池を作製した。

【0079】

〔実施例3〕

実施例1と同様に作製した正極の裏面に実施例1と同様に作製した負極スラリーを塗布した。得られた片面正極／片面負極の電極を最下層と最上層に、負極が外側を向くような構造で電極、セパレータを積層した。以下、実施例A-1と同様に積層型固体電解質電池を作製した。

【0080】

〔実施例4〕

負極活物質およびバックコート層のファイラーとして、天然黒鉛30重量部と繊維状人造黒鉛(MCF)を70重量部混合したものをを用いたこと以外は実施例2と同様にして電池を作製した。

【0081】

〔実施例5〕

負極活物質およびバックコート層のファイラーとして、塊状人造黒鉛を用い、固体電解質セパレータの基材として突き刺し強度が600gfのポリエチレン製セパレータを用いたこと以外は実施例2と同様にして電池を作製した。

【0082】

〔実施例6〕

バックコート層として黒鉛以外のファイラーを用いる場合について説明する。

ファイラーとして  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.0重量部、結着剤としてPVdF:Kynar761A 10重量部をN-メチル-2-ピロリドンに分散して混合し、スラリー状にした。集電体であるCu箔上に得られたスラリーを塗布して乾燥し、バックコート層を作製した。バックコート層は乾燥後で55 $\mu\text{m}$ 厚の塗膜とした。

【0083】

バックコート層を塗布した集電体の反対面に負極活物質層を塗布した。負極活

物層として人造黒鉛粉末 (MCF) 90 重量部と、結着剤として PVdF : Kynar761A 10 重量部とを N-メチル-2-ピロリドンで分散させ、スラリー状とした。バックコート層を塗布した側とは反対側の面にこのスラリーを塗布して乾燥した。

【0084】

負極活物質層とバックコート層を塗布した電極を圧延して、電極積層体の最外層に用いる電極とした。

【0085】

最外層以外の負極は集電体の両面に負極活物質層を塗布した電極を用い、実施例 2 と同様にして電池を作製した。

【0086】

〔実施例 7〕

バックコート層のフィラーとして  $\text{SiO}_2$  を用いたこと以外は実施例 6 と同様にして電池を作製した。

【0087】

〔実施例 8〕

バックコート層のフィラーとしてアセチレンブラックを用いたこと以外は実施例 6 と同様にして電池を作製した。

【0088】

〔実施例 9〕

電解液としてプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) を体積比 2 : 1 : 7 で混合したものを溶媒とし、 $\text{LiPF}_6$  を  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の割合で溶質として溶解した非水電解液を用いたこと以外は実施例 6 と同様にして電池を作製した。

【0089】

〔実施例 10〕

固体電解質セパレータとして PVdF の微多孔膜を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして電池を作製した。

【0090】

## 〔比較例 1〕

実施例 1 と同様に作製した負極において、片面のみを塗布したものを用意し、その片面塗布負極を最外層に配置し、かつ未塗布部が外側を向くような構造で電極、セパレータを積層した。以下、実施例 1 と同様に積層型固体電解質電池を作製した。

## 【0091】

## 〔比較例 2〕

セパレータとしてセルローズ製セパレータを用いたこと以外は実施例 2 と同様に電池を作製した。

## 【0092】

## 〔比較例 3〕

セパレータとして  $\text{SiO}_2$  をファイラーとして含有する PVdF を用いること以外は実施例 2 と同様に電池を作製した。

## 【0093】

## 〔比較例 4〕

電池積層体の最外層として片面塗布電極を用い、バックコート層を設けなかったこと以外は実施例 9 と同様に電池を作製した。

## 【0094】

上記、実施例 1 ～ 10、比較例 1 ～ 4 で得られた電池を初期評価後、4.2 V まで、定電流、定電圧充電を行い、その後、直径 1.5 mm の釘を用いて釘さし試験を行った。また、セパレータの突き刺し強度試験として 3 mm 径で先端 2.5 mm が円錐状に尖った釘を、突き刺し速度 200 mm/min でセパレータに貫通させる突き刺し強度試験を行った。試験に際し、セパレータを 12 mm 径の穴のあいた治具に固定し、その中央部分に突き刺し測定した。また、電池の容量は実施例、比較例とも 2.5 Ah (1 C 放電) だった。結果を表 1 に示す。

## 【0095】

表1

【特 一】

サンプル No.	フィラー	負極活物質	正極活物質	電解液(体積比)	セパレータ	突き刺し 強度(gf)	釘差し試験
実施例 1	MCF	MCF	LiCoO <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 2	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 3	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 4	天然黒鉛 +MCF	天然黒鉛 +MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 5	塊状人造黒鉛	塊状人造黒鉛	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	600	破裂、発火なし
実施例 6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 7	SiO <sub>2</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 8	アセチレン ブラック	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC (2:1:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
実施例 10	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	PVdF 微多孔膜	71	破裂、発火なし
実施例 11	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC (2:1:7)	ポリエチレン	101	破裂、発火なし
比較例 1	—	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	ポリエチレン	101	直後破裂、発火
比較例 2	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	セルロース	30	直後破裂、発火
比較例 3	MCF	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	EC+DEC(3:7)	SiO <sub>2</sub> 含有 PVdF	7	直後破裂、発火
比較例 4	—	MCF	LiNi <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	PC+EC+DEC(2:1:7)	ポリエチレン	101	直後破裂、発火

表中 MCF は、繊維状人造黒鉛を、EC：エチレンカーボネート、DEC：ジエチルカーボネート、PC：プロピレンカーボネートを表す。

【 〇 〇 9 6 】

特 2 0 0 2 - 2 8 3 5 6 8

実施例 1 ～ 1 0 の電池は釘さし試験時に釘をさしても、ハードな内部短絡が起こらず、電池が破裂、発火することにはなかった。これに対して、比較例の電池は釘を刺した瞬間に、ハードな内部短絡が起こり、直後に電池が破裂、発火した。

## 【 0 0 9 7 】

以上、結果から推察すると、比較例 1 ～ 4 で作製した電池では、釘さし時に集電体である箔の巻き込みが起こり、電池がハードな内部短絡を起こし、電池が破裂、発火に至ったと考えられる。これに対し、実施例で作製した電池では、釘さし時に集電体である箔の巻き込みが防止され、ハードな内部短絡が起こらず、安全に試験を終了することができたと考えられる。

## 【 0 0 9 8 】

さらに、作製した電池のうち、実施例 9， 1 1 および比較例 4 は、2. 5 A ( 1 C )、カットオフ電圧 4. 2 V の定電圧定電流充電を行い、2. 5 A の定電流で 2. 5 V まで放電する充放電サイクルを繰り返した。初回の放電容量に対する 2 0 0 サイクル後の放電容量の比を容量保持率とした。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 9 9 】

【表 2】

表 2

サンプル No.	200 サイクル後 容量保持率(%)
実施例 9	89
実施例 11	73
比較例 4	56

## 【 0 1 0 0 】

実施例 1 ～ 4 はいずれも電極構造体の最外層電極の反りが少ないため、製造工程上の取り扱いに優れる。しかし、比較例 1 の電池は、バックコート層を設けていないため、最外層電極の反りが大きく、取り扱いが困難であった。また、実施例 1 ～ 4 はいずれもサイクル特性に優れるが、比較例 1 はサイクル特性が劣っている。これは最外層電極に反りがあるために、サイクルに伴って最外層電極の密着性が悪くなり、正負極の電極間距離に不均一が生じたためであると考えられる。

## 【 0 1 0 1 】

また、実施例 5 では電池特性上有利であるが、釘差し試験で問題の生じやすい塊状黒鉛を用いたが、突き刺し強度の高いセパレータを用いたため、釘差し試験でも問題が生じていない。この結果から、突き刺し強度の高いセパレータを用いることが、釘差し試験に有効であることがわかる。しかし、突き刺し強度の高いセパレータは、シャットダウン機能が低く、過充電保護機能が下するため、バックコート層に無機絶縁性材料を用い、シャットダウン機能に優れたセパレータと併用することが、電池全体の安全性を高める上で望ましい。実施例 9 は比較例 4 と比べて明らかにサイクル特性が向上している。これはバックコート層が最外層電極の反りを防止し、電極間距離を均一にするため、電流密度が均一になり、サイクル特性が向上したと考えられる。

## 【0102】

さらに、実施例 9 において、 $Al_2O_3$  : PVdF を 80 : 20 (重量比) としたところ、圧延前後の膜厚が半減し、サイクル特性が低下した。一方、 $Al_2O_3$  : PVdF を 95 : 5 (重量比) としたところ、圧延前後の膜厚が倍近くにまで増加し、サイクル特性も向上した。このことから、フィラーの含有量が少なすぎると、膜厚が低下して、反りの抑制効果と、サイクル特性が低下してくることがわかる。

## 【0103】

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、電池特性を犠牲にすることなく、異常時においても自己安全性の機能に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

## 【0104】

また、積層構造の電極構造体を備えるリチウム二次電池において、最外層の電極の反りを防止し、製造工程上の取り扱いに優れ、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

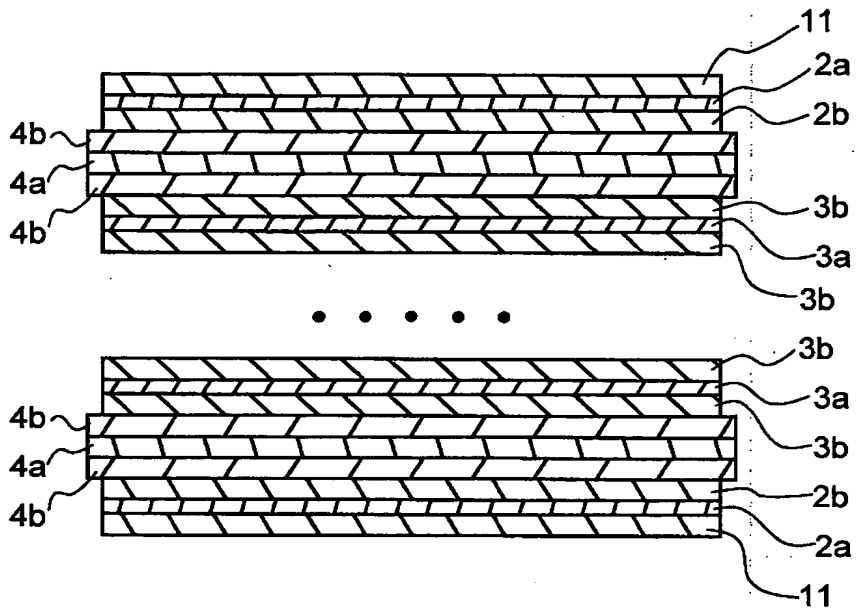
本発明の電池の基本構成を示した概略断面図である。

## 【符号の説明】

- 2 a 負極集電体
- 2 b 負極活物質含有層
- 3 a 正極集電体
- 3 b 正極活物質含有層
- 4 a セパレータ
- 4 b 固体電解質
- 1 1 バックコート層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池特性を犠牲にすることなく、異常時においても自己安全性の機能に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極 3 a, 3 b と負極 2 a, 2 b と、電解液およびセパレータを有し、前記正極 3 a, 3 b および負極 2 a, 2 b が複数配置された電極構造体の最外層の電極にバックコート層 1 1 が形成されている構成のリチウム二次電池とした。

【選択図】 図 1

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願2002-283568
受付番号	50201455296
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成14年11月11日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

国内優先権の先の出願番号の出願日が相違していましたので、職権により訂正しました。

訂正前内容

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-400845

【出願日】 平成13年 8月28日

訂正後内容

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-400845

【出願日】 平成13年12月28日

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-283568
受付番号	50201455296
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成14年11月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月27日
【特許出願人】	
【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100082865
【住所又は居所】	東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興 産ビル3階 石井・瀬川特許事務所
【氏名又は名称】	石井 陽一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社